



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 503 155 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②¹ Anmeldenummer: 91121957.4

⑤ Int. Cl.⁵: C11D 1/645

② Anmeldetag: 20.12.91

③ Priorität: 13.03.91 DE 4108025

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.92 Patentblatt 92/38

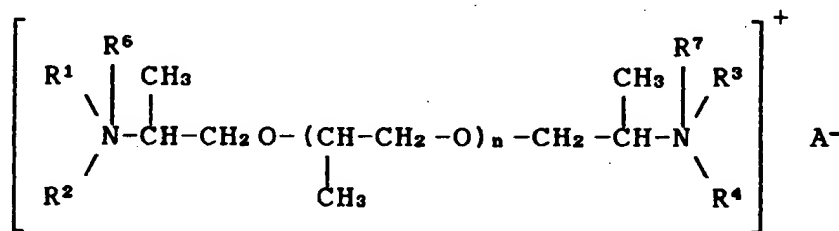
Ⓔ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

71) Anmelder: **REWO Chemische Werke GmbH**
Industriegebiet West
W-6497 Steinau an der Strasse(DE)

⑦2 Erfinder: Die Erfinder haben auf ihre Nennung verzichtet

54 Wäscheweichspülmittel auf Basis von quaternären Poly(oxyalkylen)alkanolaminestern.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Weichspülmittel für Gewebe in Form von wässrigen Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen, wobei als quaternäre Ammoniumverbindungen mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet wird. R¹, R², R³, R⁴ bedeuten gleich oder verschieden die Reste R⁵-(O-CH(R)-CH₂)_m- mit R gleich oder verschieden H oder -CH₃ und R⁵ Acylrest mit 6-22 Kohlenstoffatomen oder H. R⁵ muß mindestens einmal ein Acylrest und mindestens einmal H sein.

EP 0 503 155 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Weichspülmittel für Gewebe in Form von wässrigen Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen.

Beim Waschen von Textilien werden bekannterweise im letzten Waschgang sogenannte Weichspüler eingesetzt, um die Verhärtung der Gewebe durch das Trocknen zu vermindern und den Griff der behandelten Textilien angenehm zu beeinflussen.

Als Weichspüler werden üblicherweise kationische Verbindungen verwandt, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, die neben langkettigen Alkylresten auch Ester- oder Amidgruppen enthalten können. Vorteilhafterweise verwendet man auch Mischungen verschiedener weichmachender Komponenten, die in Form wässriger Dispersionen dem Spülbad zugegeben werden.

Obgleich diese kationischen Verbindungen wirksame Weichmacher bei der Verwendung im letzten Spülbad darstellen, weisen sie beim Gebrauch immer noch gewisse Nachteile auf.

Einer der Nachteile derartiger Mittel ist, daß sich die weichmachenden Komponenten nicht in kaltem Wasser dispergieren lassen; weiterhin ist das Rücknetzvermögen der mit ihnen behandelten Textilien noch nicht befriedigend.

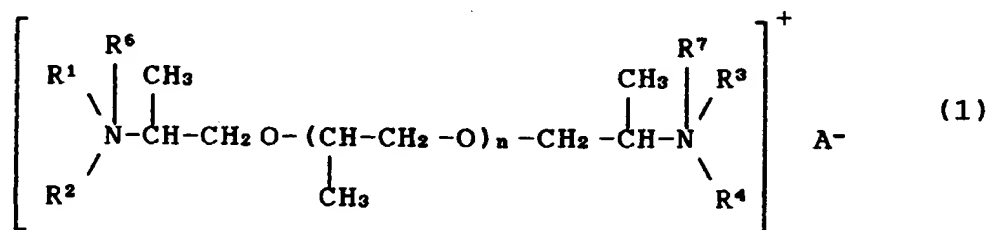
Unter Rücknetzvermögen wird im allgemeinen die Aufnahme von Feuchtigkeit durch die Faser verstanden. Ein mangelhaftes Rücknetzvermögen wirkt sich aber dort nachteilig aus, wo durch textile Gewebe größere Mengen Feuchtigkeit von der Hautoberfläche aufgenommen werden sollen, z. B. bei Hand- oder Badetüchern sowie bei Leib- oder Bettwäsche.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die obengenannten Nachteile herkömmlicher Weichspülerformulierungen zu überwinden und Wäscheweichspülmittel bereitzustellen, die neben guter biologischer Abbaubarkeit und weichem Griff ein verbessertes Rücknetzvermögen aufweisen, in Wasser klar löslich sind oder eine wesentlich verbesserte Emulgierbarkeit bzw. Dispergierbarkeit zeigen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Textilweichspülmittel, bestehend aus Estergruppen enthaltende Ammoniumverbindungen und einem flüssigen Trägermaterial, diese Anforderungen erfüllen.

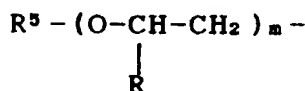
Gegenstand der Erfindung sind daher wässrige Weichspülmittel, enthaltend

A) 5 bis 35 Gewichts-% mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



worin

R¹, R², R³, R⁴ = gleich oder verschieden die Reste



bedeuten mit

R⁵ = gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Acylrest mit 6 - 22, vorzugsweise mit 8 - 18 Kohlenstoffatomen oder H sein kann und worin

R⁵ mindestens einmal, vorzugsweise mindestens zweimal ein Acylrest und mindestens einmal H bedeutet und

R⁶, R⁷ = gleich oder verschieden H, -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄OH sein können,

A⁻ = mindestens ein organisches und/oder anorganisches Anion ist,

n = 1 - 30, vorzugsweise 1 - 15, insbesondere 2 - 8 ist

m = 1 - 5 und die Summe aller m mindestens 4 ist und gegebenenfalls

B) 10 - 90 Gew. %, bezogen auf A, übliche Ammoniumverbindungen und gegebenenfalls

C) 1 - 5 Gew. % übliche Farbstoffe, Duftstoffe und weitere in Weichspülmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe und ergänzt auf 100 Gew. % Wasser.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Weichspülmittel

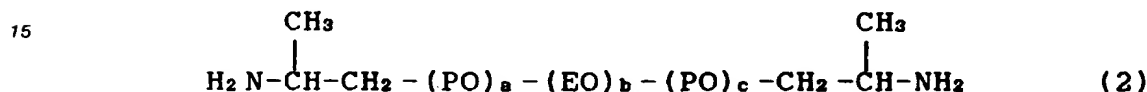
15 - 30 Gew. % einer Verbindung der allgemeinen Formel (1) enthalten in der R = -CH₃ zwei oder drei der Reste R¹, R², R⁴ = R⁵-O-CH₂-CH₂- mit R⁵ = Acylrest mit 8 - 18 Kohlenstoffatomen und ein- oder zweimal HO-CH₂-CH₂- bedeuten, n = 1 - 15, R⁵, R⁷ = gleich oder verschieden H oder -CH₃ und A⁻ der Rest einer gegebenenfalls substituierten Carbonsäure mit 1 - 8 C-Atomen in der Hauptkette oder der Methosulfat- bzw.

5 Ethosulfat-Rest sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Weichspülmittel 15 - 30 Gew. % einer Verbindung der allgemeinen Formel (1) enthalten, in der R = -CH₃ drei der Reste R¹, R², R³, R⁴ = R⁵-O-CH₂-CH₂- mit R⁵ = Acylrest mit 8 - 18 Kohlenstoffatomen, einer der Reste mit R⁵ = H sind, n = 2 - 8 ist, R⁵, R⁷ = H und A⁻ der Lactatrest ist.

10 Weitere Gegenstände der Erfindung sind durch die Ansprüche gekennzeichnet.

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäß mitverwendeten Ammoniumverbindungen können die folgenden Aminverbindungen der Formel (2) eingesetzt werden:



20 worin



und EO -(O-CH₂-CH₂)- bedeuten und worin a, b, c = 0 - 20 mit a + b + c = n = 1 - 30, vorzugsweise 1 - 15 und insbesondere 2 - 8 sind. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Verbindungen mit a + c = 1 - 15 und insbesondere 2 - 8.

30 Diese Verbindungen sind handelsüblich und werden nach bekannten Verfahren durch die Umsetzung von Polyoxyalkylenalkoholen mit Ammoniak unter Druck gewonnen.

Die Polyoxyalkylenalkohole werden hergestellt durch Addition eines Alkylenoxides, im wesentlichen Propylenoxid, Ethylenoxid oder eine Mischung aus beiden, unter Anwendung eines üblichen Verfahrens an eine Verbindung, die ein oder mehrere aktive Wasserstoffatome enthält oder durch Polymerisation von 35 Alkylenoxiden.

Als Verbindungen, welche ein oder mehrere aktive Wasserstoffatome enthalten, können Monoalkohole wie Ethanol, Isopropanol, Butanol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, insbesondere aber Methanol oder Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Polyglycerin, Polyvinylalkohole verwendet werden.

40 Die Polyoxyalkylenalkohole weisen Molgewichte im Bereich von ca. 100 bis 10.000, vorzugsweise ca. 130 - 5.000 und besonders bevorzugt ca. 150 - 2.000 auf.

Die weitere Umsetzung zu den Aminen erfolgt nach an sich bekannten Methoden durch Aminolyse der freien Hydroxylgruppen oder deren Ester, insbesondere der Schwefelsäureester. Bei höheren Alkoholen erfolgt der Austausch der OH-Gruppe gegen die Aminogruppe mittels homogener, insbesondere aber 45 heterogener Katalyse an Festkontakten. Hier stehen insbesondere zwei Methoden zur Verfügung. Die eine arbeitet mit dehydratisierenden, die andere mit hydrierenddehydrierend wirkenden Katalysatoren.

Über Temperatur- bzw. Druckeinfluß und Ammoniaküberschuß sowie die erforderlichen Verweilzeiten gibt es jeweils umfassende Literaturangaben (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957, Band 11/1 S. 108ff und GB-PS 384 714, US-PS 2 017 051, US-PS 2 078 50 922).

Erfindungsgemäß wurden folgende Verbindungen nach Formel (2) bevorzugt:

55

$$a + c = n = 2 - 8 \quad (I)$$

$$b = 0$$

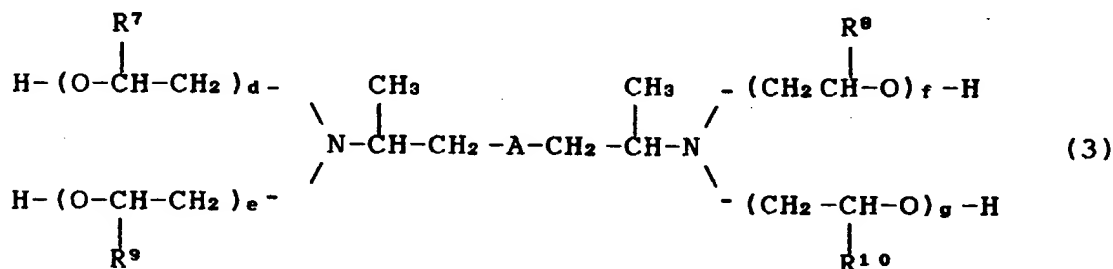
oder

$$a + c = n = 2 - 3 \quad (II)$$

$$b = 6 - 9$$

Die Verbindungen nach Formel (2) werden anschließend nach an sich bekannten Verfahren alkoxyliert, d. h. vorzugsweise ethoxyliert bzw. propoxyliert. Im allgemeinen wird dabei so verfahren, daß man die Amine in einem Druckreaktor bei 120 - 160 °C, gegebenenfalls in Gegenwart basischer, insbesondere alkalischer Katalysatoren bei 1 - 4 bar mit einer dem gewünschten Alkoxylierungsgrad entsprechenden Menge an Alkylenoxid, erfindungsgemäß bevorzugt sind Ethylenoxid und Propylenoxid oder deren Mischungen, abreagiert.

Erhalten werden Verbindungen der allgemeinen Formel (3)



worin A $-(\text{PO})_a-(\text{EO})_b-(\text{PO})_c$ bedeutet, und worin a, b, c, EO und PO die gleiche Bedeutung wie oben aufgeführt haben und

$$d + e + f + g = m = 4 - 20 \text{ und}$$

$$\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$$

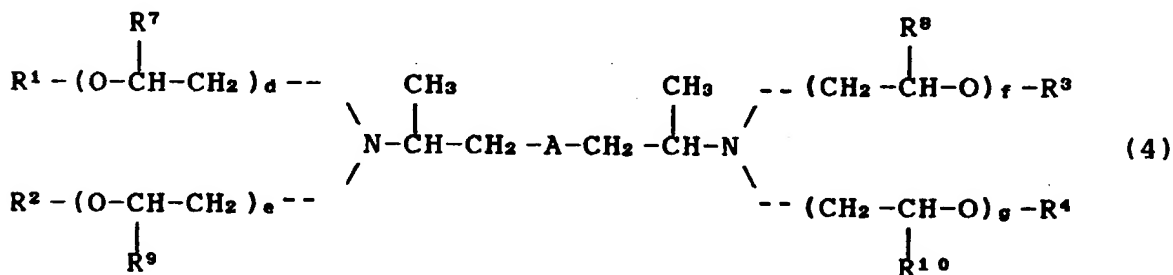
unabhängig voneinander -H oder -CH₃ sein können.

Bevorzugte Verbindungen nach Formel (3) sind Verbindungen mit

$$d + e + f + g = m = 4 - 6 \quad (III)$$

$$\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10} = \text{H}$$

Die anschließende Veresterung der Verbindungen (4) mit Carbonsäuren oder deren Derivaten führt zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (4)



wobei A, d, e, f, g, R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ die gleiche Bedeutung wie oben aufgeführt haben.

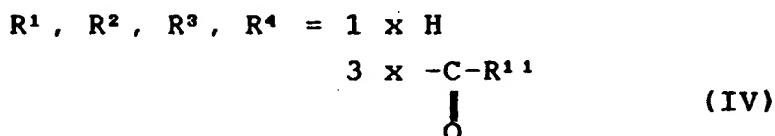
Als Fettsäuren für die Veresterung bzw. die Umesterung werden die auf diesem Gebiet bekannten und üblichen einbasischen synthetischen Fettsäuren, insbesondere aber die Fettsäuren auf Basis natürlicher pflanzlicher und tierischer Öle mit 6 - 22 C-Atomen, insbesondere mit 8 - 18 C-Atomen eingesetzt, wie beispielsweise Kokosfettsäuren, Palm-, Talg-, Ricinusfettsäuren. Diese können sowohl als Glyceride, als

Ester mit kurzkettigen Alkoholen oder als freie Säuren eingesetzt werden.

Ihre Veresterung oder Umesterung wird nach dem bekannten Verfahren durchgeführt.

Hierbei werden die Alkanolamine der Formel (4) mit einer dem gewünschten Veresterungsgrad entsprechenden Menge an Fettsäure oder Fettsäureester, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, bei 160 - 240 °C umgesetzt und das sich bildende Reaktionswasser bzw. der Alkohol kontinuierlich abdestilliert, wobei zur Vervollständigung der Reaktion gegebenenfalls ein Unterdruck angelegt wird.

Bevorzugte Verbindungen nach Formel (4) sind Substanzen mit

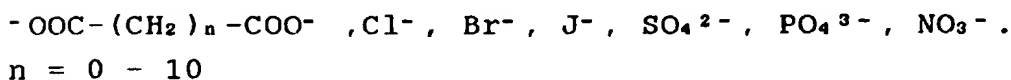
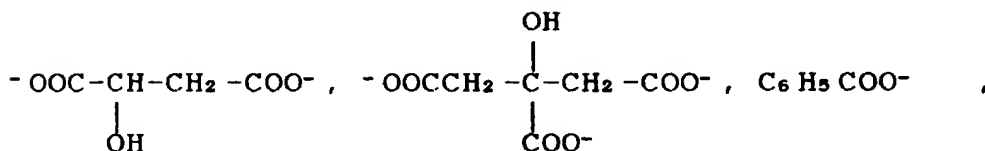
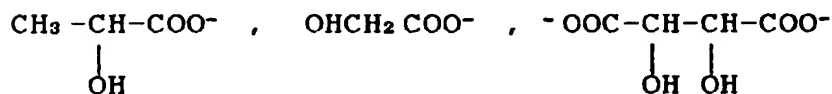
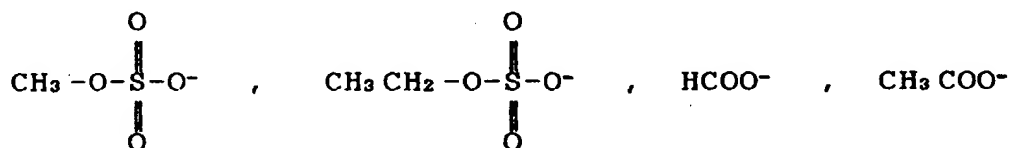


wobei $R^{11} = -C_{17}H_{35}$ bedeutet oder sich von der natürlichen Mischung der Kokosfettsäuren ableitet.

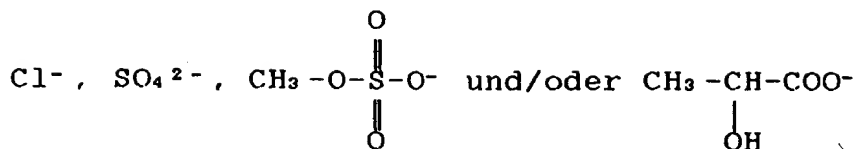
Die Quaternierung bzw. die Herstellung der Salze der Verbindungen (4) wird nach den auf diesem Gebiet bekannten Verfahren durchgeführt und führt zu den erfindungsgemäßen Esteraminquats bzw. Esteraminsalzen der allgemeinen Formel (1), worin R^6 und R^7 die angegebene Bedeutung haben.

Die Herstellung der Salze erfolgt im allgemeinen so, daß man die Säuren gegebenenfalls als wässrige oder alkoholische Lösungen in einer dem gewünschten Salzbildungsgrad entsprechenden Menge bei 20 - 80 °C den vorgelegten Poly(oxyalkylen)alkanolaminestern und bei gutem Rühren gegebenenfalls unter Kühlung portionsweise zugibt. Die Quaternierung erfolgt entsprechend den allgemein bekannten Verfahren, wobei die Poly(oxyalkylen)alkanolaminester, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, auf 40 - 80 °C aufgeheizt und portionsweise mit dem Quaternierungsmittel in einer dem gewünschten Quaternierungsgrad entsprechenden Menge versetzt werden.

Als Anionen kommen demnach bevorzugt in Betracht:



Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die Anionen



wobei auch mehrere Anionen nebeneinander vorliegen können und in einer Menge zugegeben werden, daß der resultierende pH-Wert der Gesamtmischung einer 30 %igen Mischung zwischen 2 - 6, vorzugsweise 3 - 5, liegt.

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) können allein oder als Mischungen eingesetzt werden, wobei - in gewisser Abhängigkeit von der Struktur der Verbindungen der allgemeinen Formel (3) - die Triester der allgemeinen Formel (1) überwiegend in Dispersionen, die Diester der allgemeinen Formel (1) in Lösungen überführt werden können.

Zur Herstellung der Lösungen werden erfindungsgemäß bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (1) mit $\text{A}^- = \text{Methosulfat}$ - und insbesondere Lactat-Rest mitverwendet. Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Lösungen auch ohne Mitverwendung üblicher Ammoniumsalze, quaternierter Ammoniumverbindungen und sonstiger auf diesem Gebiet üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe den damit behandelten Textilien neben einem weichen Griff ein ausgezeichnetes Rücknetzvermögen verleihen.

Trotz des Verzichts auf sonst übliche Hilfsmittel können hochkonzentrierte Lösungen hergestellt werden, welche bis zu 35 Gew. % an reiner Wirksubstanz enthalten. Die Lösungen sind einmal problemlos mit normalen Rührgeräten herstellbar und weisen darüberhinaus nicht die bei der Lagerung von Dispersionen auftretenden bekannten Probleme auf.

Während die Diesterverbindungen wie dargelegt durch einfaches Lösen in kaltem oder beschleunigt in erwärmten Wasser hergestellt werden, werden die Triesterverbindungen nach den bekannten Verfahren emulgiert oder dispergiert, wobei die üblichen Geräte und die bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe mitverwendet werden.

In Abänderung bzw. Ergänzung zu den bekannten Verfahren, in denen man üblicherweise so vorgeht, daß das bis auf ca. 10 °C unterhalb des Klarschmelzbereichs der Weichmacher vorgewärmte Wasser vorgelegt wird, können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch bei Raumtemperatur (20 - 25 °C) eingearbeitet werden. Unter gutem Rühren wird erst die Farbstofflösung, dann die gegebenenfalls erforderliche Antischaumemulsion und schließlich die einzelnen Weichmacher nacheinander oder in Mischung eindispersiert. Nach Zugabe einer Teilmenge einer Elektrolyt-Lösung (bei Bedarf) wird Parfümöhl zudosiert, nachfolgend die restliche Menge Elektrolyt-Lösung. Erfindungsgemäß wird bevorzugt ohne Zugabe von Elektrolytlösungen gearbeitet.

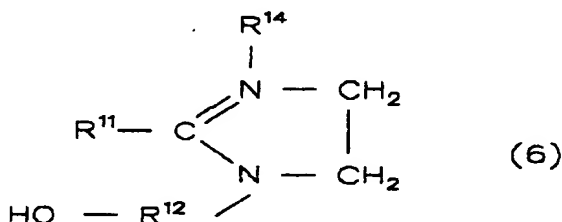
Die erfindungsgemäßen Weichspülmittel können dabei jeweils ein oder mehrere der Komponenten der allgemeinen Formel (1) enthalten und gegebenenfalls zusätzlich von 10 - 50 Gew. %, vorzugsweise 10 - 30 Gew. %, bezogen auf die Menge der Verbindungen der allgemeinen Formel (1), eine oder mehrere der handelsüblichen Verbindungen

(5), welche hergestellt werden aus Hydroxyalkylendiaminen und C_{16} - C_{22} Fettsäure in molaren Verhältnissen von 1 : 2 bzw. 1 : 1:



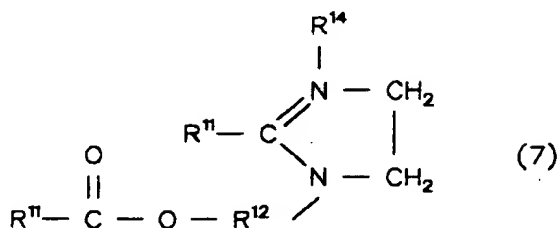
worin R^{11} ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Alkylrest mit 15 - 21 C-Atomen, R^{12} und R^{13} divalente C_1 - C_3 -Alkylreste sind, und/oder

(6) substituierte Imidazoline der allgemeinen Formel



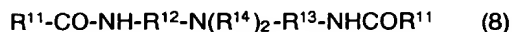
worin R^{11} , R^{12} die oben angegebene Bedeutung haben, R^{14} H oder ein C_1 - C_4 Alkyl- oder Hydroxyalkylrest und/oder

(7) Verbindungen der Formel



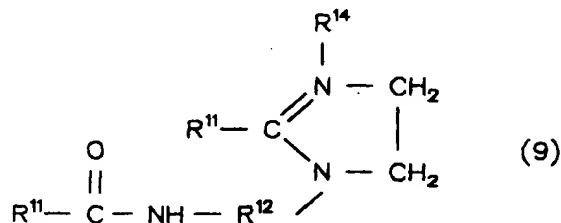
worin R^{11} , R^{12} , R^{14} die oben angegebene Bedeutung haben und/oder

(8) Reaktionsprodukte aus C_{16} - C_{22} Fettsäuren mit Dialkylentriaminen in einem molekularen Verhältnis von 2 : 1



worin R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} die oben angeführte Bedeutung haben und/oder

(9) substituierte Imidazoline der allgemeinen Formel



worin R^{11} , R^{12} und R^{14} die oben angeführte Bedeutung haben und worin die Verbindungen der Formeln (5) bis (9) unabhängig voneinander ganz oder teilweise in Form ihrer Salze mit organischen und/oder anorganischen Säuren bzw. ihrer quaternären Verbindungen vorliegen können und/oder

(10) quaternäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel



worin R^{15} ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Alkylrest mit 16 - 22 C-Atomen, R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander C_1 - C_4 Alkyl- oder Hydroxyalkylreste und R^{18} gleich R^{15} oder R^{16} ist und A^- ein Anion darstellt.

Diese Produkte sind handelsüblich und beispielsweise erhältlich unter dem eingetragenen Warenzeichen REWOQUAT der Firma REWO Chemische Werke GmbH, Steinau an der Straße oder dem eingetragenen Warenzeichen VARISOFT der Firma Sherex Chemicals Group, Inc., Ohio, USA.

Die Mengenverhältnisse, in denen diese Verbindungen zugesetzt werden können von dem Fachmann auf dem vorliegenden Gebiet mittels der allgemein bekannten Kriterien durch einige orientierende Versuche optimiert werden.

Neben den Weichspülkomponenten der allgemeinen Formel (1) können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wäscheweichspülmittel noch die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel mitverwendet werden. Es sind dies insbesondere Farb- und Duftstoffe, Elektrolyte und höhermolekulare Etherverbindungen zur Viskositätsregulierung, geringe Mengen organischer Lösungsmittel und - soweit sie das Rücknetzvermögen nicht nachteilig beeinflussen - übliche kationische und/oder nichtionische Tenside.

Durch Kombination der Komponenten gemäß allgemeiner Formel (1) und gegebenenfalls den handelsüblichen quaternären Ammoniumverbindungen und gegebenenfalls Hilfsmitteln können Weichspülmittel hergestellt werden, welche klar in Wasser löslich sind oder ein gutes Emulgier- bzw. Dispergiervermögen aufweisen und Textilmaterialien, besonders solchen aus natürlicher und regenerierter Cellulose sowie Wolle

und Frottee, neben einem angenehm weichen Griff ein verbessertes Rücknetzvermögen verleihen.

Die erfindungsgemäßen Weichspülmittel werden außer auf den üblichen Textilmaterialien daher insbesondere dort eingesetzt, wo größere Mengen Nässe und Feuchtigkeit innerhalb kurzer Zeit von der Körperoberfläche entfernt werden sollen wie bei Hand- oder Badetüchern. Aber auch dort, wo Feuchtigkeit innerhalb größerer Zeitspannen direkt von der Haut aufgenommen werden muß, wie bei Leib- oder Bettwäsche, sind die erfindungsgemäßen Weichspülmittel erfolgreich einsetzbar.

Wie die zum bekannten Stand der Technik gehörenden Weichspülmittel werden die erfindungsgemäßen Weichspüler im Anschluß an den eigentlichen Waschvorgang im letzten Spülgang zugegeben. Die Anwendungskonzentration liegt nach dem Verdünnen mit Wasser je nach Anwendungsgebiet im Bereich von 0,1 - 10 g Weichspülmittel pro Liter Behandlungsfloße.

Die in den nachfolgenden Beispielen angewandten Analysenmethoden sind die auf diesem Gebiet allgemein üblichen und sind im einzelnen:

1. Gesamtaminzahl (GAZ), Tertiäraminzahl (TAZ)

Die Gesamtaminzahl gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid an, die der Gesamtaminbasizität von 1 g der Aminverbindung equivalent sind (mg KOH/g). Die Tertiäraminzahl gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid an, die der Tertiäraminbasizität von 1 g der Aminverbindung equivalent sind.

Die Werte werden bestimmt nach A.O.C.S. Official Method Tf 2a - 64.

2. Verseifungszahl (VZ)

Die Verseifungszahl ist ein Maß für die in Fetten und technischen Fettsäuren enthaltenen freien und gebundenen Säuren. Sie gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid an, die notwendig ist, um 1 Gramm Fett oder technische Fettsäuren zu verseifen (mg KOH/g).

Die Werte werden bestimmt nach den Einheitsmethoden der Deutschen Gesellschaft für Fettchemie (DGF): DGF C-V3.

3. Hydroxylzahl (OHZ)

Die Hydroxylzahl dient zur Ermittlung des Gehalts an Hydroxylgruppen und gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid an, die notwendig ist, um die von 1 Gramm Fett bei der Acetylisierung verbrauchte Essigsäure zu neutralisieren (mg KOH/g).

Die Werte werden bestimmt nach der DGF-Einheitsmethode C-V17a.

4. Säurezahl (SZ)

Die Säurezahl ist ein Maß für den Gehalt eines Fettes oder einer technischen Fettsäure an freien Säuren und gibt die Milligramm Kaliumhydroxid an, die notwendig sind, um 1 Gramm Substanz zu neutralisieren.

Die Werte werden bestimmt nach der DGF-Einheitsmethode C-V4.

5. Gehalt an kationenaktiver Substanz (Cat SO₃)

Diese Methode dient zur Bestimmung des Gehalts an kationenaktiven Substanzen. Kationenaktive Substanzen sind hier langkettige Verbindungen, welche quaternäre Ammoniumgruppen enthalten. Der Gehalt wird angegeben in % quaternäre Verbindung, berechnet als SO₃-Equivalent mit einem Molgewicht von 80 g/mol.

Der Gehalt wird bestimmt durch eine Zweiphasentitration gemäß ISO-Norm 2871-1 und 2871-2 (1988 E).

Herstellung der Poly(oxyalkylen)ammoniumalkanolester

Beispiele

I. Herstellung der Hydroxylamin der allgemeinen Formel (3)

Beispiel 1

912 g (2 mol) eines Amins der allgemeinen Formel (2) mit

$$a + c = 6,6$$

$$b = 0$$

wurde in einem Autoklaven bei 145 - 160 °C portionsweise mit 352 g (8 mol) Ethylenoxid versetzt, so daß der Druck zwischen 1 - 3 bar gehalten wurde. Nachdem die zugegebene Menge Ethylenoxid abreagiert war, erhielt man 1.264 g einer hellen Flüssigkeit der allgemeinen Formel (3) mit

$$a + c = 6,6$$

$$b = 0$$

$d + e + f + g = m = 4$ und
 $R^7, R^8, R^9, R^{10} = H$

Diese Verbindung hatte eine Gesamtaminzahl (GAZ) von 179 mg KOH/g, eine Tertiäraminzahl (TAZ) von 175 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl (OHZ) von 348 mg KOH/g.

Die in Tabelle I aufgeführten Beispiele wurden analog Beispiel 1 hergestellt.

Tabelle I

Bsp.	Einsatz von Verbindungen d. allg. Formel 2 mit					Resultierende Verbindungen d. allg. Formel 3 mit				
	a+c=	b=	mol	EO ^{*)} mol	PO ^{*)} mol	d+e+f+g= m=	R ⁷ -R ¹⁰	GAZ	TAZ	OH-Z
2	6,6	0	2	8	-	8	H	141	141	296
3	2,8	0	1	4	-	4	H	275	268	567
4	2,8	0	1	8	-	8	H	197	197	439
5	2,5	9	1	4	-	4	H	144	142	291
6	6,6	0	2	-	8	4	CH ₃	163	162	323

*) EO = Ethylenoxid
PO = Propylenoxid

II Herstellung der Esteramine der allgemeinen Formeln (4)

Beispiel 7

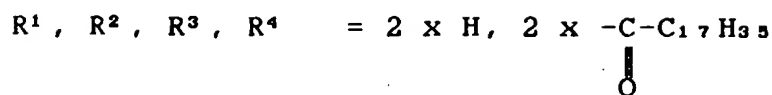
625 g (1 mol) des Aminethoxylats aus Beispiel 1 wurden mit 570 g (2 mol) Talgmethylester (C₁₇H₃₅COOCH₃), 1,5 g festem, pulverförmigem NaOH und 3 g Natriumhypophosphit versetzt und unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt und auf 180 °C aufgeheizt. Das während der Reaktion entstehende Methanol wurde abdestilliert. Nachdem ca 90 % der theoretischen Methanolmenge entfernt waren, wurde ein Vakuum von ca. 20 mbar angelegt und die Umesterung vervollständigt. Nach ca. 7 Stunden entstanden 1.135 g einer gelben Flüssigkeit der allgemeinen Formeln (4) mit

$$a + c = 6,6$$

$$b = 0$$

$$d + e + f + g = m = 4$$

$$R^7, R^8, R^9, R^{10} = H$$



Die Verbindung hatte folgende Analysenzahlen:

GAZ = 98 mg KOH/g

TAZ = 97 mg KOH/g

OHZ = 93 mg KOH/g

VZ = 106 mg KOH/g

Die in Tabelle II aufgeführten Beispiele wurden analog Beispiel 7 hergestellt.

Tabelle II

Bsp.	Beispiel aus Tab. I	Fettsäure- (ester)		Resultierende Verbindungen der allgemeinen Formel 4 mit					VZ
		C _n	mol	R1, R2, R3, R4 n x H	n x Ester	GAZ	TAZ	OHZ	
7	1	18a)	2	2	2	98	97	93	106
8	1	18	3	1	3	78	74	57	117
9	2	18	2	2	2	89	88	88	82
10	5	18	2	2	2	86	85	86	91
11	3	18	2	2	2	121	121	118	127
12	1	18b)	2	2	2	93	93	95	98
13	1	18a)	1	3	1	128	128	64	191

a) Talmethylester
b) Talfettsäure

III Herstellung der quaternären Ammoniumverbindungen bzw. der Aminsalze

Beispiel 14

1.149 g (1 mol) des Esters aus Beispiel 7 wurden bei 60 °C unter Rühren mit 252 g (2 mol) Dimethylsulfat portionsweise versetzt, so daß die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 60 - 70 °C gehalten werden konnte. Es entstanden 1.397 g einer gelben Flüssigkeit der allgemeinen Formel (1) mit

$$a + c + b = n$$

$$a + c = 6,6$$

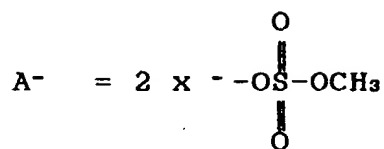
$$b = 0$$

$$d + e + f + g = m = 4$$

$$R^7, R^8, R^9, R^{10} = H$$

$$R^1, R^2, R^3, R^4 = 2 \times H, 2 \times \begin{array}{c} \text{---C---C}_{17}\text{H}_{35} \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

$$R^6 \text{ und } R^7 = -\text{CH}_3$$



Die Analysezahlen dieser Verbindung sind:

Cat SO₃ sauer : 9,6 g SO₃ / 100 g

GAZ : 2,3 mg KOH/g

Die in der nachfolgenden Tabelle III aufgeführten Beispiele wurden analog Beispiel 14 durchgeführt.

Tabelle III

Bsp.	Beispiel aus Tab. II		Quaternierungsmittel/ Säure mol	Resultierende Verbindungen der allgemeinen Formel A mit			
	Tab. II	mol		R6, R7	A ⁻ n	Cat SO ₃	GAZ pH _a)
14	7	1	2 Dimethylsulfat	CH ₃	2	9,6	2,3
15	7	1	2 Milchsäure	H	2	10,0	5,2
16	7	1	1 Dimethylsulfat b) 1 Milchsäure	1 CH ₃ 1 H	2	10,1	
17	10	1	2 Dimethylsulfat	CH ₃	2	9,0	2,2
18	7	1	2 HCl	H	2	10,3	4,2

a) pH in Isopropanol/Wasser 1 : 1 bei 20 °C
b) bei 60 - 70 °C in dieser Reihenfolge

IV Anwendungstechnische Überprüfung

A) Herstellung der Weichspüllösungen bzw. Weichspüldispersionen

Verfahren 1

Wasser, Farbstofflösung und gegebenenfalls eine Teilmenge Elektrolyt mit einer Temperatur von 15 °C vorlegen. Die Komponente mit einer Temperatur von 23 °C langsam unter Rühren (Propellerrührwerk)

einemulgieren, bzw. die Komponenten nacheinander oder als Mischung unter gleichen Bedingungen einemulgieren. Während des Einemulgierens gegebenenfalls weitere Teilmengen an Elektrolyt zugeben. Anschließend das Parfümöil unter Rühren zugeben und, falls erforderlich, die Restmenge Elektrolyt nach dem Emulgiervorgang zur Viskositätseinstellung zugeben.

- 5 Der Ansatz ergibt eine homogene Emulsion oder Lösung.

Verfahren 2

- 10 Wasser, Farbstofflösung und gegebenenfalls eine Teilmenge Elektrolyt mit einer Temperatur von 45 °C vorlegen. Die Komponente mit einer Temperatur von ca. 55 °C langsam unter Rühren (Propellerrührwerk) einemulgieren, bzw. die Komponenten nacheinander oder als Mischung unter gleichen Bedingungen einemulgieren. Während des Einemulgierens gegebenenfalls weitere Teilmengen an Elektrolyt zugeben.

Den Ansatz kaltrühren bis auf ca. 25 °C. Anschließend das Parfümöil unter Rühren zugeben und falls erforderlich, die Viskosität mit der Restmenge Elektrolyt einstellen.

- 15 Der Ansatz ergibt eine homogene Emulsion oder Lösung.

B) Überprüfung auf Weichgriff

- 20 Zur Beurteilung des Griffs wird das Textilgut aus Wolle, Baumwolle, Polyester/Baumwolle 50 : 3 und Polyester ca. 10 Minuten lang mit einer Flotte aus Leitungswasser (ca. 9 °dH und einer Temperatur von 15 - 20 °C) und erfindungsgemäßer Emulsion, Dispersion bzw. Lösung behandelt. Die Konzentration der erfindungsgemäßen Verbindungen in der Flotte beträgt 0,025 Gew.-%, bezogen auf Gesamtaktivsubstanz. Die getrockneten Textilien wurden von neun Personen mit entsprechender Erfahrung in der Beurteilung der Weichheit von Textilien auf ihren weichen Griff hin überprüft und im Vergleich zu nicht mit Weichspülmitteln behandelten Textilien beurteilt. Die Beurteilung erfolgt nach einem abgestuften Punktesystem, wobei die Endbeurteilung durch den arithmetischen Mittelwert wiedergegeben wird. Nach der Trocknung weist das so behandelte Textilgut einen ausgezeichneten weichen flauschigen Griff und ein im Vergleich zu handelsüblichen Mitteln stark verbessertes Rücknetzvermögen auf.

C) Beispiele

Beispiel 1

- 35 - 15,0 g der Komponente nach Anspruch 1 mit

$$\begin{aligned} R^5 &= 3 \times C_8 - 18 \\ &= 1 \times H \end{aligned}$$

- 40 $R^{6,7} = H$
 $n = 5,6$
 $A^- = \text{Lactatrest}$

- 0,7 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN^R Walkblau NBL 150; Firma Sandoz)
 - ad 100,0 g Wasser 13 °dH

- 45 Wasser und Farbstofflösung mit 45 °C vorlegen, unter Rühren (Propellerrührwerk) die Komponente mit 55 °C einemulgieren und anschließend kaltrühren. Der Ansatz ergibt eine homogene Emulsion.

Viskosität (20 °C gemessen mit Brookfield LVT, Spindel 1 mit 30 Upm) : < 100 mPa*s

Die nachfolgenden Beispiele wurden analog Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 2

- 50 - 30,0 g der Komponente nach Anspruch 1 mit

55
$$\begin{aligned} R^5 &= 3 \times C_8 - 18 \\ &= 1 \times H \end{aligned}$$

$$R^{6,7} = H$$

$n = 5,6$

$A^- = \text{Lactatrest}$

- 1,3 g Farbstoff

- ad 100,0 g Wasser 13 °dH

5 Der Ansatz ergibt eine homogene Emulsion.

Viskosität ca. 100 mPa*s

Beispiel 3

10 - 15,0 g der Substanz nach Anspruch 1 mit

$$\begin{aligned} R^5 &= 2 \times C_8 - 1 s \\ &= 2 \times H \end{aligned}$$

15

$R^{6,7} = CH_3$

$n = 5,6$

$A^- = CH_3SO_4^-$

- 0,7 g Farbstoff

20 - ad 100,0 g Wasser 13 °dH

Der Ansatz ergibt eine klare Lösung. Viskosität < 100 mPa*s Rücknetzvermögen = 94 %

Beispiel 4

25 - 15,0 g der Komponente nach Anspruch 1 mit

$$\begin{aligned} R^5 &= 3 \times C_8 - 1 s \\ &= 1 \times H \end{aligned}$$

30

$R^{6,7} = CH_3$

$n = 5,6$

$A^- = CH_3SO_4^-$

- 0,7 g Farbstoff

35 - ad 100,0 g Wasser 13 °dH

Der Ansatz ergibt eine homogene Emulsion.

Viskosität < 100 mPa*s

Beispiel 5

40 - 15,0 g der Komponente nach Anspruch 1 mit

$$\begin{aligned} R^5 &= 2 \times C_8 - 1 s \\ &= 2 \times H \end{aligned}$$

45

$R^{6,7} = CH_3; H$

$n = 5,6$

$A^- = CH_3SO_4^-; Cl^-$

50 - 0,7 g Farbstoff

- ad 100,0 g Wasser 13 °dH

Der Ansatz ergibt eine klare Lösung.

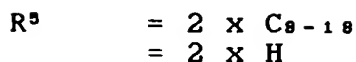
Viskosität < 100 mPa*s

Rücknetzvermögen > 90 %

55

Beispiel 6

- 3,0 g der Komponente nach Anspruch 1 mit



- 5 $R^{6,7} = CH_3$
 $n = 5,6$
 $A^- = CH_3SO_4 -$
 - 12,0 g der Komponente nach Anspruch 1 mit

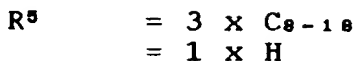


- 15 $R^{6,7} = H$
 $n = 5,6$
 $A^- = \text{Lactatrest}$
 - 0,7 g Farbstoff
 - ad 100,0 g Wasser 13 °dH
 Der Ansatz ergibt eine klare Lösung.

20 Viskosität < 100 mPa*s
 Rücknetzvermögen = 95 %

Beispiel 7

- 25 - 15,0 g der Komponente nach Anspruch 1 mit



- 30 $R^{6,7} = CH_3$
 $n = 5,6$
 $A^- = CH_3SO_4 -$
 - 15,0 g der Komponente nach Anspruch 1 mit

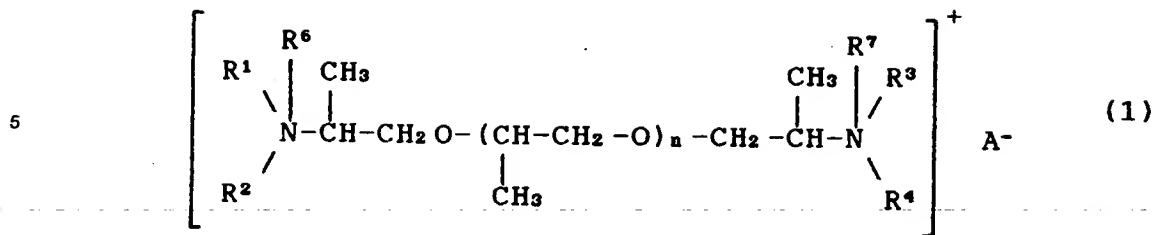


- 40 $R^{6,7} = H$
 $n = 5,6$
 $A^- = \text{Lactatrest}$
 - 0,7 g Farbstoff
 - ad 100,0 g Wasser 13 °dH
 45 Der Ansatz ergibt eine homogene Emulsion.
 Viskosität ca. 200 mPa*s
 Rücknetzvermögen ca. 85 %

Patentansprüche

- 50 1. Wässrige Weichspülmittel enthaltend
 A) 5 - 35 Gew. % mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel (1)

55



worin

R gleich oder verschieden H oder -CH₃,

R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden die Reste

R⁵-(O-CH(R)-CH₂)_m- bedeuten, mit

R⁵ gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Acylrest mit 6 - 22 Kohlenstoffatomen oder H sein kann und worin R⁵ mindestens einmal ein Acylrest und mindestens einmal H sein muß,

R⁶, R⁷ gleich oder verschieden H, -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄OH,

A⁻ mindestens ein organischer und/oder anorganisches Anion ist,

n einen Wert von 1 - 30,

m = 1 - 5 und die Summe aller m mindestens 4 ist und gegebenenfalls

B) 10 - 90 Gew. %, bezogen auf A), in Weichspülmitteln übliche Ammoniumverbindungen und gegebenenfalls

C) 1 - 5 Gew. % übliche Farbstoffe, Duftstoffe und weitere in Weichspülmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe und

D) ergänzend auf 100 Gew. %, Wasser.

2. Wässrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten als Komponente A)

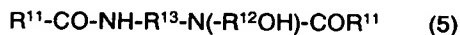
15 - 30 Gew. % mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel (1), in welcher R = -CH₃ zwei oder drei der Reste R¹, R², R⁴ = R⁵-O-CH₂-CH₂- mit R⁵ = Acylrest mit 8 - 18 Kohlenstoffatomen und ein- oder zweimal HO-CH₂-CH₂- bedeuten, n = 1 - 15, R⁶, R⁷ = gleich oder verschieden H oder -CH₃ und A⁻ der Rest einer gegebenenfalls substituierten Carbonsäure mit 1 - 8 C-Atomen in der Hauptkette oder der Methosulfat- bzw. Ethosulfat-Rest sind.

3. Wässrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten als Komponente A)

15 - 30 Gew. % mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel (1), in welcher R = -CH₃ drei der Reste R¹, R², R³, R⁴ = R⁵-O-CH₂-CH₂- mit R⁵ = Acylrest mit 8 - 18 Kohlenstoffatomen, einmal der Rest mit R⁵ = H sind, n = 2 - 8 ist, R⁶, R⁷ = H und A⁻ der Lactatrest ist.

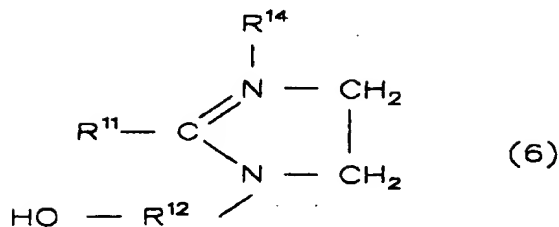
4. Wässrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten als Komponente B)

10 - 50 Gew. %, bezogen auf A) mindestens eine der Verbindungen aus der Gruppe der allgemeinen Formel (5)



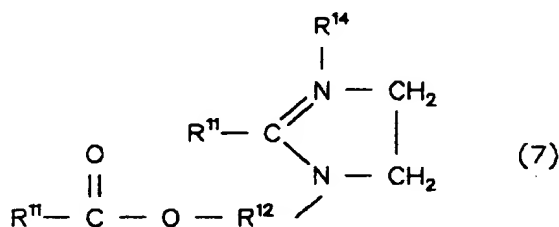
worin R¹¹ ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Alkylenrest mit 15 - 21 C-Atomen, R¹² und R¹³ divalente C₁-C₃-Alkylenreste sind, und/oder

substituierte Imidazoline der allgemeinen Formel (6)



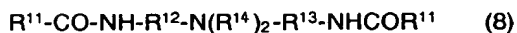
worin R^{11} , R^{12} die oben angegebene Bedeutung haben, R^{14} H oder ein C_1 - C_4 Alkyl- oder Hydroxyalkylrest und/oder

Verbindungen der Formel (7)



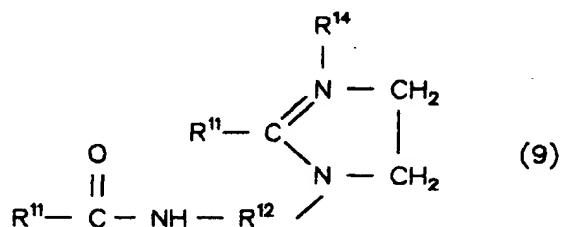
worin R^{11} , R^{12} , R^{14} die oben angegebene Bedeutung haben und/oder

Reaktionsprodukte aus C_{16} - C_{22} Fettsäuren mit Dialkylentriaminen in einem molekularen Verhältnis von 2 : 1



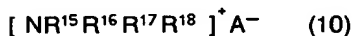
worin R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} die oben angeführte Bedeutung haben und/oder

substituierte Imidazoline der allgemeinen Formel (9)



worin R^{11} , R^{12} und R^{14} die oben angeführte Bedeutung haben und worin die Verbindungen der Formeln (5) bis (9) unabhängig voneinander ganz oder teilweise in Form ihrer Salze mit organischen und/oder anorganischen Säuren bzw. ihrer quaternären Verbindungen vorliegen können und/oder

quaternäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel (10)



worin R^{15} ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Alkylenrest mit 16 - 22 C-Atomen, R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander C_1 - C_4 Alkyl- oder Hydroxyalkylreste und R^{18} gleich R^{15} oder R^{16} ist und A^- ein Anion darstellt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 1957

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y A	EP-A-0 413 249 (REWO CHEMISCHE WERKE GMBH.) * das ganze Dokument * ---	1-3 4	C11D1/645
Y,P	EP-A-0 461 419 (REWO CHEMISCHE WERKE GMBH.) * Seite 6, Zeile 33 - Seite 7, Zeile 11; Ansprüche *	1-3	
A	EP-A-0 345 842 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) * Ansprüche *	1,4	
A	EP-A-0 296 995 (COTELLE S.A.) * Ansprüche 1-12 *	1,4	
A	EP-A-0 295 386 (HULS AG.) * Ansprüche *	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18 JUNI 1992	Prüfer SERBETSOGLU A.
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.92 (P0400)